

Helsinki 13.11.2003

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Outokumpu Oyj  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20021813

Tekemispäivä  
Filing date

11.10.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

C22B

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä hopean poistamiseksi kuparikloridiliuoksesta"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kalla  
Tutkimussihteeri

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## MENETELMÄ HOPEAN POISTAMISEKSI KUPARIKLORIDILIUOKSESTA

Keksintö kohdistuu menetelmään hopean poistamiseksi kuparikloridiliuoksesta kuparin talteenottoprosessissa. Menetelmän mukaisesti hopea poistetaan hienojakoisen kuparipulverin ja elohopean avulla. Hopean poisto tapahtuu ainakin kahdessa vaiheessa ja liuokseen johdetaan elohopeaa tietyssä moolisuhteessa liuoksen hopeaan nähden.

US-patenttijulkaisussa 6,007,600 on kuvattu menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena voimakkaalla natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Koska liuokseen jää aina sekä kaksiarvoista kuparia että muista metalleista muodostuvia epäpuhtauksia, suoritetaan liuokselle kaksiarvoisen kuparin pelkistys ja liuospuhdistus. Puhdas kuprokloridiliuos saostetaan natriumhydroksidin avulla kuparioksiduuliksi ja oksiduuli pelkistetään edelleen elementtikupariksi. Kuparioksiduulin saostuksen yhteydessä muodostuva natriumkloridiliuos käsitellään edelleen kloorialkalielektrolyysissä, josta saatavaa kloorikaasua ja/tai kloridiliuosta käytetään raaka-aineen liuotukseen, elektrolyysissä syntyvää natriumhydroksidia oksiduulisaostukseen ja syntyvää vetyä kuparin pelkistämiseen elementtikupariksi. US-patenttijulkaisu 6,007,600 kohdistuu kuparin talteenottomenetelmään kokonaisuutena, mutta siinä ei ole tarkemmin kuvattu esimerkiksi hopean talteenottoa.

Kun kuparin raaka-aine liuotetaan siten, että kupari on kloridiliuoksessa yksiarvoisena, se tarkoittaa, että myös hopea on liuennut. Koska metallien ominaisuudet ovat lähellä toisiaan, pelkkä saostuserotus kuparipulverilla ei tuo riittävän hyvää lopputulosta, vaan hopean talteenotossa pitää käyttää myös muita menetelmiä.

Edellä kuvatussa US-patentin 6,007,600 mukaisessa menetelmässä kupro-  
kloridiliuoksesta saostetaan kuparioksiduuli natriumhydroksidin avulla.  
Kuparioksiduulisasotuksessa hopea saostuu kuparin mukana liuoksesta.  
Koska prosessissa on tarkoitus tuottaa LME-A-tason kuparia, on tärkeää,  
5 että kuprokloridiliuoksen hopeataso vastaa LME-A-tason kuparin puhtaus-  
vaatimuksia. Esimerkiksi LME-A-tason katodikuparissa hyväksyttävä hopean  
määrä on <25 ppm (BS 6017:1981). Jos kuparikloridiliuoksessa on  
esimerkiksi kuparia 60 g/L, hopean määrä pitää olla liuoksessa alle 1,5 mg/L,  
että saavutetaan vaadittava LME-taso.

10

US-patenttijulkaisussa 5,487,819 kuvataan Intec Ltd:n kehittämää menetel-  
mää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-  
aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta  
liuotetaan vastavirtaliuotuksena natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useam-  
15 massa vaiheessa kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Muodostuneelle  
liuokselle suoritetaan myös hopean poisto. Ensin kuprokloridiliuos johdetaan  
alkuainekuparin yli hopean saostamiseksi kuparin pinnalle. Tämän jälkeen  
liuos johdetaan elektrolyysikennoon, joka on varustettu sekoittimella. Kenno  
voi sisältää kuparianodin, jota ympäröi sylinterimäinen titaaniverkkokatodi, tai  
20 elektrodit voivat muodostua raamaisesta tai briketoidusta kuparista  
titaanikorissa. Liuokseen lisätään ionimuotoista elohopeaa ja katodille  
muodostuu Cu/Hg/Ag-amalgaami. Amalgaami liuotetaan väkevään kupriklori-  
diliuokseen, joka hajottaa amalgaamin kupri- ja elohopeaioneiksi. Kun liuosta  
laimennetaan, hopeakloridi saostuu ja sitä käsitellään termisesti metallisen  
25 hopean tuottamiseksi.

Intec Ltd:n websivuilta löytyvässä artikkelissa "Intec Copper Sustainable  
Processing", 21 Dec. 2001, on kuvattu em. kuparin talteenotto-prosessin  
nykyinen hopeanpoisto. Artikkelin mukaisesti kuparielektrolyysiin menevän  
30 kuparikloridiliuoksen hopean poisto suoritetaan lisäämällä liukoista elo-  
hopeaa ja alumiinia emäliuokseen. Alumiini muodostaa liuoksen kuparin  
kanssa kuparisienen (copper sponge), jolla on suuri pinta-ala, joka puoles-

taan mahdollistaa hopean galvaanisen erotuksen liuoksesta amalgaamina. Amalgaami käsitellään kierrätettävän liukoisen elohopean tuottamiseksi, ja elohopea kierrätetään piirin alkuun. Hopea saadaan raakahopeana.

- 5 US-patentissa 4,124,379 on kuvattu menetelmä kuparin talteenottamiseksi hopeaa ja rautaa sisältävistä rikasteista kloridiliuotuksella. Hopeanpoistokolonneihin muodostetaan elohopeasta ja jostakin toisesta metallista kuten kuparista, raudasta tai sinkistä amalgaami. Rauta ja sinkki yksinään pelkistäisivät yksiarvoisen kuparin kokonaan liuoksesta, mutta kun ne muodostavat
- 10 elohopean kanssa amalgaamin, kupari sementoituu vain vähän. Kupari on suositeltavin metalli ja sitä voidaan käyttää rakeiden muodossa, jotka päällystetään elohopealla. Kuprokloridiliuos johdetaan kolonneihin kontaktiin amalgaamin kanssa ja amalgaamin metalli korvautuu liuoksessa olevalla hopealla. Hopea otetaan talteen hopean talteenottopiirissä, jossa suoritetaan
- 15 elohopean tislauks.

- US-patentissa 5,487,819 kuvattu hopeaelektrolyysi titaaniverkkokatodeineen vaikuttaa hankalalta toteuttaa. Prosessin uudemmassa versiossa on elektrolyysi korvattu elohopean ja alumiinin lisäyksellä liuokseen. Puhtaan kuparin
- 20 valmistuksessa pyritään kuitenkin välttämään kaikkien uusien ionien kuten alumiini-ionin tuomista liuokseen, koska ne yleensä vaativat myös oman poistoprosessinsa. US-patentissa 4,124,379 on kaksi vaihetta: kuparin (tai muun metallin) päällystys elohopealla ja elohopean tislauks, joita ei nykyisin suositella ympäristöhygieenisistä syistä.

25

Nyt on kehitetty menetelmä hopean poistamiseksi kuprokloridiliuoksesta kuparin hydrometallurgisessa talteenotto-prosessissa. Menetelmä on edellä kuvattuja menetelmiä yksinkertaisempi ja eikä se vaadi liukoisen elohopean ja kuparipulverin lisäksi muita lisäaineita syötettäväksi kuprokloridiliuokseen.

30

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on ominaista, että hopean sementointi kuprokloridiliuoksesta tapahtuu vähintään kahdessa vaiheessa liukoisen

elohopean kanssa hienojakoisen kuparipulverin avulla. Hopean talteenotto-  
vaiheissa on saostusvaiheiden reaktoreissa hienojakoista kuparia, joka  
sementoi hopeaa liuoksesta. Tämä reaktio ei mene aivan loppuun asti, vaan  
kupari toimii saostuspintana myös elohopean avulla tapahtuvassa amalgaamisaostuksessa. Ensimmäisessä amalgaamisaostusvaiheessa liuokseen  
5 syötettävän elohopean moolisuhde liuoksessa olevaan hopeaan nähden  
säädetään olemaan luokkaa 0,5 - 2 ja toisessa vaiheessa moolisuhde elohopea:hopea säädetään olemaan vähintään 2. Kuprokloridiliuokseen jäänyt  
elohopea saostetaan hienojakoisen kuparin avulla niin, että jatkokäsittelyyn  
10 menevä liuos on elohopeavapaa. Sementoinnissa muodostunutta sakkaa ja  
siinä jäljellä olevaa hienojakoista kuparia kierrätetään hopeanpoistovaiheissa  
vastavirtaan liuoksen kulkusuuntaan nähden. Saostunut hopea-amalgaami  
käsittelään elohopean liuottamiseksi ja kierrättämiseksi takaisin hopean  
sementointivaiheisiin samalla kun hopea saostuu hopeakloridina.

15 Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista patentti-  
vaatimuksista.

Kuparin hydrometallurgisessa kloridiliuotukseen perustuvassa talteenotossa  
20 on yleensä ensimmäisenä vaiheena sulfidisen kuparirikasteen liuotus, josta  
saatavassa liuoksessa kupari on pääosin yksiarvoisena. Myös hopea liuke-  
nee näissä olosuhteissa yksiarvoisena. Olipa liuoksen jatkokäsittelynä  
elektrolyysi tai kuparioksiduulisaostus, on edullista, että kaikki kupari on  
liuoksessa yksiarvoisena. Tämän vuoksi rikasteen liuotuksen jälkeen liuok-  
25 sesta erotetaan kaksiarvoinen kupari joko pelkistämällä tai saostamalla.  
Seuraavana prosessivaiheena on epäpuhtauksien (muiden metallien) erotta-  
minen ja hopean poisto voidaan nähdä yhtenä osana tätä vaihetta.  
Keksinnön mukainen hopean saostus amalgaamina kuprokloridiliuoksesta  
on yksinkertaista, sillä se ei vaadi erityisolosuhteita, vaan se voidaan  
30 suorittaa siinä lämpötilassa ja pH:ssa, missä liuos on tullessaan edellisestä  
prosessivaiheesta. Kaksiarvoisen kuparin poistovaiheesta tulevan liuoksen  
lämpötila on luokkaa 50 – 70°C ja pH alueella 1 – 5. Hopeanpoiston eri

vaiheissa käytettävät reaktorit ovat sekoitusreaktoreita. Vaihe voi käsittää yhden tai useamman reaktorin, vaikka keksinnön selityksessä puhutaan yksinkertaisuuden vuoksi vain yhdestä reaktorista vaihetta kohti. Hopeanpoisto voidaan suorittaa joko panoksina tai jatkuvatoimisesti. Erityisesti liuoksen virtaus vaiheesta toiseen on edullista järjestää jatkuvatoimiseksi.

Hopeanpoiston ensimmäisenä vaiheena on edullisesti ainoastaan hienojakoisen kuparin avulla toimiva sementointivaihe. Tällöin pelkän kupari-sementoinnin avulla voidaan liuoksen hopeataso pudottaa luokkaan 30 mg/l ja samalla minimoidaan elohopean käyttö seuraavissa vaiheissa. Saostunut metallinen hopea voidaan pitää reaktorissa, kunnes kaikki kupari on liuennut ja puhdas, käytännössä yli 90 % hopeapulveri voidaan ottaa talteen reaktorista. Kuparisaostus toimii seuraavan reaktion mukaan:



Jos hopean määrä kuparin raaka-aineessa on vähäinen, esimerkiksi alle 30 mg/l, voidaan pelkällä kuparipulverilla suoritettava hopean saostusvaihe jättää kokonaan pois ja käyttää vain elohopean avulla suoritettavia sementointivaiheita.

Kuprokloridiliuos johdetaan hopeanpoiston toiseen vaiheeseen, joka suoritetaan elohopean avulla. Tätä voidaan kutsua myös ensimmäiseksi amalgaamisaostusvaiheeksi. Reaktorissa on mukana kuparia, joka sisältää myös kupariamalgaamia, joka on siirretty sinne hopeanpoiston myöhemmästä vaiheesta. Liuokseen johdetaan liukoista elohopeaa määrä, jonka moolisuhde on luokkaa 0,5-2, edullisesti 1, kuprokloridiliuoksessa olevan hopean määrään nähden. Pääosa liuoksen hopeasta saostuu tässä vaiheessa hopea-amalgaamina. Reaktioita voisi kuvata esimerkiksi seuraavasti:



Reaktioista nähdään, että kun hopea ja elohopea saostuvat liuksesta hopea-amalgaamina, kupari samalla liukenee. Saostuma poistetaan reaktorista elohopean liuotusta ja hopean talteenottoa varten.

5 Kuprokloridiliuos johdetaan kolmanteen hopeanpoistovaiheeseen, jota voidaan kutsua myös toiseksi amalgaamisaostusvaiheeksi. Vaiheeseen johdettavan elohopean moolisuhde liuksessa olevaan hopeaan nähden on vähintään kaksinkertainen, edullisesti viisinkertainen. Koska kupro-

10 kloridiliuoksen sisältämästä liuenneesta hopeasta on jäljellä vain muutama milligramma, alle kymmenen prosenttia, on tässä vaiheessa tarvittavan elohopean määrä kuitenkin pienempi kuin ensimmäiseen vaiheeseen syötettävä määrä. Myös tässä vaiheessa on reaktorissa hienojakoista kuparia, joka on syötetty sinne elohopeanpoistovaiheesta. Elohopea saostuu liuksesta muodostaen kuparin pinnalle kupariamalgaamia, johon hopea

15 saostuu hopea-amalgaamina reaktioiden (2) ja (3) mukaisesti. Saostuma siirretään ensimmäiseen amalgaamisaostusvaiheeseen. Sementoinnin jälkeen kolmannesta vaiheesta poistuvan kuprokloridiliuoksen hopeapitoisuus on laskenut sellaiseen arvoon, että sen määrä lopputuotteessa on alle vaaditun LME-tason.

20

Jotta kuprokloridiliuokseen ei jäisi elohopeaa, suoritetaan liukselle vielä elohopean poisto elohopeanpoistovaiheessa. Elohopea poistetaan hienojakoisen kuparin avulla ja syötettävän Cu-pulverin määrä on luokkaa 100 g/l kun sen raekoko luokkaa alle 200  $\mu\text{m}$ . Saostusvaiheissa käytettävä kupari

25 voi olla karkeampaakin, mutta silloin käytettävä määrä nousee suuremmaksi, koska saostuspinta vähenee raekoon kasvaessa. Reaktorin pohjalle laskeutuva kiintoaine kulkee vastavirtaan liukseen nähden eli elohopean poistovaiheesta saatava kiintoaine kierrätetään kolmanteen hopeanpoistovaiheeseen ja sieltä edelleen toiseen vaiheeseen, josta se poistetaan

30 hopean ja elohopean erotusta varten.

Hopeanpoiston toisesta vaiheesta (ensimmäinen amalgaamisaostusvaihe) poistettava sakka sisältää pääosin hopea-amalgaamia, jossa on mukana vähän kuparia. Sakka liutetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettamalla. Hapettimena voidaan käyttää esimerkiksi vetyperoksidia  $H_2O_2$ , happea  $O_2$  tai

5 natriumhypokloriittia  $NaOCl$ . Liutuksen aikana elohopea liukenee ja johdetaan elohopeakloridiliuoksena takaisin sementointivaiheisiin. Hopea saostuu näissä olosuhteissa hopeakloridina ja johdetaan haluttuun jatkokäsittelyyn metallisen hopean taltentamiseksi. Liutusvaiheesta saatavan  $Hg$ -kloridiliuoksen pitoisuus säädetään moolisuhteeltaan sopivaksi ennen kuin

10 se syötetään sementointivaiheisiin.

Keksintöä kuvataan vielä oheisen kaaviokuvan avulla, jossa kuva 1 on virtauskaavio eräästä keksinnön mukaisesta menetelmästä.

15 Kuvan 1 virtauskaavion mukaisesti kuprokloridiliuos johdetaan hopeanpoiston ensimmäiseen vaiheeseen I, jossa osa liuoksen hopeasta poistetaan pelkällä kuparipulverisaostuksella. Kuparipulveria johdetaan niin, että sen määrä on luokkaa 100 g/L, kun pulverin raekoko on alle 200  $\mu m$ . Vaiheessa käytetty reaktori on sekoitusreaktori, josta sekä liuos että siihen sekoittunut

20 metallinen hopea voidaan johtaa seuraavaan vaiheeseen tai hopea erotetaan reaktorin pohjalta kuparin liuettua (ei tarkemmin kuvassa).

Vaiheesta I tuleva kuprokloridiliuos johdetaan vaiheeseen II, joka on ensimmäinen amalgaamisaostusvaihe. Sinne syötetään myös liukoista elohopeaa esimerkiksi elohopeakloridin muodossa. Syötettävän elohopean

25 määrä on moolisuhteessa 0,5 - 2:1 liuoksen hopean määrään nähden. Viimeisessä hopeanpoistovaiheessa III saostunut hopea-amalgaami ja liukenematta jäänyt kuparipulveri syötetään sementointivaiheeseen II kuprokloridiliuokseen nähden vastavirtaan. Yli 90 % liuoksessa vielä

30 olevasta hopeasta saostuu toisessa vaiheessa, ja hopea-amalgaami johdetaan hopean erotusvaiheeseen IV.



Erotusvaiheessa IV hopea-amalgaami liuotetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettamalla liuosta. Hapetus voi tapahtua esimerkiksi natriumhypokloriitin avulla. Liuotuksen seurauksena elohopea liukenee elohopeakloridina ja hopea saostuu hopeakloridina. Elohopeakloridiliuos johdetaan takaisin  
 5 vaiheisiin II ja III. Jos amalgaamisakkaan on jäänyt liukenematonta kuparia kun sakka johdetaan hapetus/liuotusvaiheeseen, kuparin tulo elohopeakloridiliuokseen ei häiritse prosessin kulkua.

Kolmas hopeanpoistovaihe III eli toinen amalgaamisaostusvaihe toimii  
 10 samoin kuin ensimmäinenkin, mutta nyt liuokseen syötettävän elohopean ja liuoksessa olevan hopean moolisuhteeksi määritellään, että elohopean moolimäärä on vähintään 2, edullisesti 5 yhtä hopeamoolia kohti. Moolisuhde voi olla alueella 2 – 10. Hopeanpoiston viimeisestä osasta V tuleva saostuma siirretään myös tähän vaiheeseen. Vaiheesta poistuvan liuoksen  
 15 hopeapitoisuus on alle 1 mg/L, mikä vastaa valmiissa tuotteessa pitoisuutta <25 ppm. Liuoksesta saostuva hopea-amalgaami ja mahdollisesti liukenematta jäänyt kuparipulveri johdetaan edelleen toiseen hopeanpoistovaiheeseen.

Jotta kuprokloridiliuokseen ei jäisi elohopeaa, poistetaan elohopea liuoksesta elohopeanpoistovaiheessa V johtamalla liuokseen hienojakoista kupari-  
 20 pulveria. Syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/l, kun pulverin raekoko on alle 200 µm. Liuoksessa oleva elohopea saostuu kuparin pinnalle reaktion (2) mukaisesti niin, että vaiheesta poistuvassa liuoksessa ei  
 25 käytännössä ole elohopeaa. Saostuma siirretään toiseen amalgaamisaostusvaiheeseen. Elohopean poiston jälkeen kuprokloridiliuos johdetaan liuospuhdistuksen muihin vaiheisiin.

#### Esimerkki 1

30 Hopean poistoa kuprokloridiliuoksesta tutkittiin jatkuvatoimisessa laboratoriopilotkokeessa. Hopean poisto tehtiin kolmessa vaiheessa sarjaan kytketyissä sekoitusreaktoreissa. Reaktoreissa oli panoksena hienojakoista

kuparipulveria, jonka keskimääräinen reakoko oli 100  $\mu\text{m}$ . Reaktorien tehollinen tilavuus oli 1,5 litraa. Syöttöliuksena oli yhdenarvoisen kuparin väkevä kloridiliuos, jossa kuparipitoisuus oli 60 g/L ja natriumkloridipitoisuus noin 280 g/L. Liuosvirtaus oli 1,5 L/h ja lämpötila 60 °C. Syöttöliuksen hopeapitoisuus oli 110 mg/L ja pH 3. Tavoitteena oli laskea liuoksen hopeapitoisuus arvoon alle 1 mg/L.

Ensimmäisessä vaiheessa hopean erotus liuksesta tehtiin sementoimalla sekoitusreaktorissa käyttämällä puhdasta kuparipulveripanosta. Tässä saostusvaiheessa liuoksen hopeapitoisuus laski noin tasolle 30 mg/L.

Liuos, jonka hopeapitoisuus oli noin 30 mg/L ohjattiin toiseen vaiheeseen, jossa oli panos kuparipulveria sekoitusreaktorissa. Toiseen vaiheeseen syötettiin jatkuvasti myös 60 mg/L elohopeaa  $\text{HgCl}_2$ -liuksena, mikä vastaa moolisuhdetta 1:1 syöttöliuoksen hopeapitoisuuteen nähden. Liuoksesta hopea ja elohopea saostuivat yhdessä muodostaen syöttösuhdetta vastaavaa AgHg-amalgaamia kuparipartikkeleiden pinnalle. Samalla kuparia liukeni liuokseen  $\text{Cu}^+$ -ionina. Toisen vaiheen jälkeen liuoksen hopeapitoisuus oli noin 3 mg/L.

20

Liuos, jonka hopeapitoisuus oli noin 3 mg/L ohjattiin kolmanteen vaiheeseen, jossa oli panos kuparipulveria sekoitusreaktorissa. Kolmanteen vaiheeseen syötettiin jatkuvasti myös 30 mg/L elohopeaa  $\text{HgCl}_2$ -liuksena, mikä vastaa Hg:Ag-moolisuhdetta 5:1 syöttöliuoksen hopeapitoisuuteen nähden. Liuoksesta elohopea saostui muodostaen CuHg-amalgaamikerroksen partikkelin pinnalle. Muodostunut CuHg-amalgaami sementoi liuksesta hopeaa. Kolmannen hopeanpoistovaiheen jälkeen liuoksen hopeapitoisuus oli tavoitteen mukaisesti alle 1 mg/L.

25

Kaikissa kolmessa hopeanpoistovaiheessa kuparipanakset reaktoreissa voitiin hyödyntää sementointireaktioissa lähes loppuun asti. Liuossyöttöä voitiin siis teoriassa jatkaa niin kauan kuin reaktoreissa oli kuparia jäljellä. Käytännössä kokeen loputtua reaktoreissa olevassa kiintoaineessa oli  
5 kuparia jäljellä alle 5 %.

Elohopean lisäyksiin käytetty  $\text{HgCl}_2$ -liuos oli valmistettu liuottamalla elohopeaa, hopeaa ja kuparia sisältänyttä sakkaa. Sakkaa muodostuu toisessa hopeanpoistovaiheessa, kun hopea ja elohopea saostuvat  
10 kuparipulverin pinnalle ja kupari samalla liukenee. Tämä sakka liuotetaan hapettaen laimeaan kloridiliuokseen, jolloin hopea saadaan talteen niukkaliukoisena hopeakloridina ( $\text{AgCl}$ ) ja elohopea voidaan kierrättää  $\text{HgCl}_2$ -liuoksena hopeanpoiston saostusvaiheisiin. Jos sakka sisältää kuparia, se liukenee ja päättyy elohopean kanssa liuokseen ja edelleen hopeanpoiston  
15 saostusvaiheisiin.

50 g sakkaa, jonka koostumus oli 65 % Hg, 25 % Ag ja 10 % Cu liuotettiin hapettaen 1 litraan 1 M HCl-liuokseen lämpötilassa 80 °C. Hapettimena käytettiin NaOCl-liuosta, jolla ylläpidettiin korkeaa hapetuspotentiaalia, yli  
20 +800 mV (vs.  $\text{AgCl/Ag}$ ). Metalleista elohopea sekä kupari liukenivat kahdenarvoisina ioneina liuokseen. Hopea muodosti kloridin kanssa hopeakloridia, joka on niukkaliukoinen laimeaan kloridiliuokseen. AgCl-sakka erotettiin liuoksesta.

25 Kolmen hopeanpoistovaiheen jälkeen sarjaan oli kytketty vielä neljäs sekoitusreaktori, jossa oli panos kuparipulveria sekoitusreaktorissa. Kupari sementoi liuokseen edellisissä vaiheissa jäänyttä elohopeaa, ja elohopean poiston jälkeen liuoksen Hg-pitoisuus oli alle 0,2 mg/L.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä hopean poistamiseksi kuprokloridiliuoksesta kuparin talteenotto-prosessissa, **tunnettu** siitä, että hopea poistetaan kupro-  
5 kloridiliuoksesta liukoisen elohopean kanssa hienojakoisen kuparin avulla ainakin kahdessa vaiheessa, jolloin liuoksen eri vaiheisiin syötetään elohopeaa tietyssä moolisuhteessa liuoksen hopean määrään nähden, syntyvä hopea-amalgaami saostetaan hienojakoisen kuparin pinnalle, amalgaami poistetaan liuoksesta  
10 elohopean ja hopean erottamista varten, jonka jälkeen liukoinen elohopea kierrätetään takaisin hopeanpoistoon ja saostunut hopeayhdiste käsitellään hopean talteenottamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että  
15 ensimmäisessä amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on 0,5–2.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että  
20 toisessa amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on vähintään 2.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä,  
25 **tunnettu** siitä, että toisessa amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on välillä 2 – 10.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä,  
30 **tunnettu** siitä, että hienojakoisen kuparin raekoko on alle 200 µm.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/L.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparipulveri syötetään hopeanpoistovaiheiden jälkeiseen elohopeanpoistovaiheeseen, josta sitä siirretään vastavirtaan liuoksen virtaussuuntaan nähden.

5

8. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostunut hopea-amalgaami liuotetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettimen avulla, jolloin elohopea liukenee elohopeakloridina ja hopea saostuu hopeakloridina.

10

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**, siitä, että hapettimena käytetään natriumhypokloriittia.

15

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**, siitä, että hapettimena käytetään vetyperoksidia.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**, siitä, että hapettimena käytetään happea.

20

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elohopeakloridi johdetaan takaisin hopean liuotukseen.

13. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hopeakloridi johdetaan hopean talteenottoon.

25

14. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että väkevän kloridiliuoksen alkalikloridipitoisuus on vähintään 200 g/L.

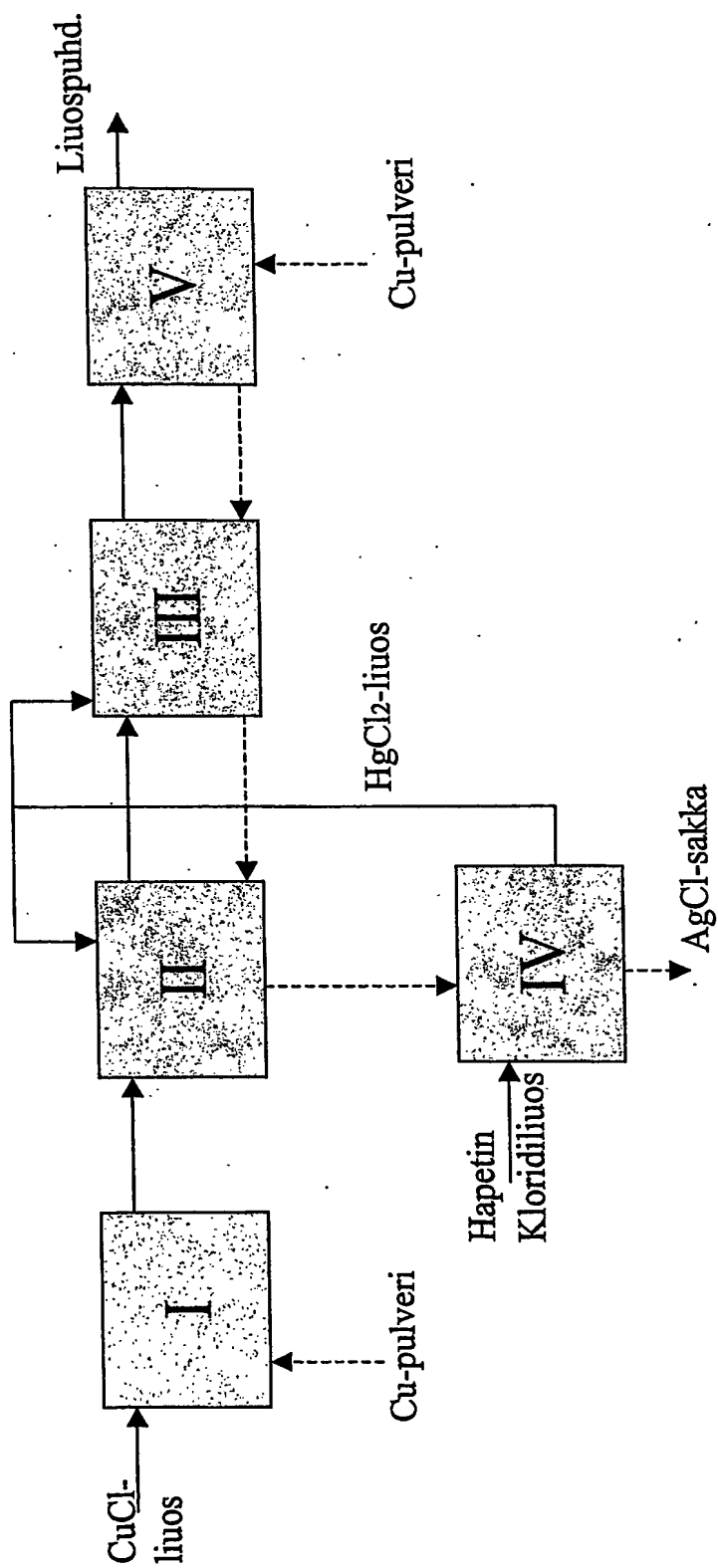
30

15. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että yksiarvoisen kuparin määrä puhdistettavassa liuoksessa on 30 – 100 g/L.

16. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hopean poisto suoritetaan pH -arvossa 1- 5.
- 5 17. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen elohopean avulla tapahtuvaa amalgaamisaostusta kuprokloridiliuoksesta poistetaan hopeaa hienojakoisen kuparin avulla.
- 10 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että, kuparipulverin raekoko on alle 200 µm.
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/L.

## TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään hopean poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenotto-prosessissa. Menetelmän mukaisesti hopea poistetaan hienojakoisen kupari-pulverin ja elohopean avulla. Hopean poisto tapahtuu  
5 ainakin kahdessa vaiheessa ja liuokseen johdetaan elohopeaa tietyssä moolisuhteessa liuoksen hopeaan nähden.



Kuva 1